ÜBER

ARSENOMOLYBDATE UND PHOSPHORMOLYBDATE DES AMMONIUMS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 24. FEBRUAR 1894

VON

JOSEPH MESCHOIRER
AUS ODESSA.

OPPONENTEN: Herr cand. phil. EDUARD MARCKWALD.
„ cand. phil. CARL BIERBRAUER.
„ cand. phil. FRANZ WESTPHAL.

BERLIN.
C. VOGT'S BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).
Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535723_0085

Meinen Lehrern

Herrn Privatdocent Dr. Carl Friedheim

und

Herrn Dr. Arthur Rosenheim

in dankbarer Verehrung gewidmet.

Nachdem Marignac im Jahre 1864 durch Einwirkung von Kieselsäurehydrat auf wolframsaure Salze schön krystallisierte Verbindungen, die sog. Kieselwolframate, erhalten hatte[1] und es ihm gelungen war, durch Zersetzen der Quecksilbersalze mittels Schwefelwasserstoff die zugehörigen Säuren, die Kieselwolframsäuren, herzustellen, in welchen ebenso wie in den Salzen die ursprünglichen Eigenschaften der Kieselsäure und der Wolframsäure vollständig verdeckt sind, haben zahlreiche Chemiker, unter denen vor allen Wolcott Gibbs genannt werden möge, analoge Verbindungen anderer Elemente hergestellt.

Der von Marignac eingeschlagene Weg, zur Herstellung derselben, das Hydrat einer Säure, sei es in fester oder gelöster Form — in diesem Falle der Kieselsäure — auf Salze anderer Säuren — hier auf Wolframate — einwirken zu lassen, ist dabei nur in den seltensten Fällen befolgt worden, sondern man hat meistenteils Methoden angewendet, die mehr oder weniger empirische genannt zu werden verdienen: So hätte z. B. nichts näher gelegen, wenn es sich um die nähere Erforschung der sog. phosphorwolframsauren Salze handelte, welche von Scheibler 1869 entdeckt wurden, Wolframsäurehydrat auf Phosphate einwirken zu lassen: Statt dessen kochte Gibbs[2] gemischte

---

[1] *Ann. chim. phys.* [4] **3**, 5.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1386.

Lösungen von neutralem Natriumwolframat und Natriumphosphat in dem Verhältnisse, in welchem Phosphorsäure und Wolframsäure in den zu erwartenden Salzen stehen sollten, und neutralisierte hierauf mit Salpetersäure, und Kehrmann[1] behandelte Natriumwolframat mit vier oder mehr Molekülen Phosphorsäure, wobei er nicht weniger als drei verschiedene Salze erhält.

Es ist klar, dass diese Arbeitsmethoden keinen Aufschluss über die Bildungsreaktionen und die Natur dieser Körper zu geben vermögen, und ebenso wenig gilt dies von der von Finkener und seinen Schülern befolgten Methode, wenn es sich z. B. um die Herstellung von Phosphorwolframsäure handelt, wolframsauren Baryt bei Gegenwart von Phosphorsäure mit der berechneten Menge Schwefelsäure zu zersetzen und mit bestimmten Mengen Basis zu neutralisieren, der z. B. von Sprenger[2] eingeschlagene Weg zur Gewinnung der Säure

$$P_2O_5,24WO_3+xAq$$

und ihrer Salze. —

Ungleich vorteilhafter für die Aufklärung der Natur der hier in Betracht kommenden Verbindungen ist der von Friedheim wieder aufgenommene, von Marignac vorgeschlagene Weg der Einwirkung einer Säure, und zwar am besten einer in Wasser unlöslichen Säure, auf die Salze der betreffenden anderen Säure. Ein Beispiel wird dies am besten zeigen:

Wenn Marignac durch Einwirkung von Kieselsäurehydrat auf parawolframsaures Natron ($5Na_2O,12WO_3$) ein kieselwolframsaures Salz von der Zusammensetzung

$$4Na_2O,SiO_2,12WO_3$$

erhielt, so zeigt ein Vergleich dieser beiden Formeln, dass hierbei noch ein zweiter Körper, entweder ein Silikat des Natriums oder ein anderes Kieselwolframat, oder schliess-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20,** 1805. *Zeitschr. anorg. chem.* **1,** 431.

[2] *Journal pract. Chem.* [2] **22,** 414.

lich ein reines Wolframat entstanden sein musste. Die Feststellung dieser zweiten hierbei entstehenden Produkte muss nun zweifelsohne Aufklärung über den Mechanismus der Bildung und die Natur dieser Verbindungen geben, ist aber von Marignac und ebenso von anderen Forschern bei der Gewinnung von komplexen Salzen unterlassen worden.

Da nun die durch Einwirkung von Kieselsäure auf wässerige Lösungen von Basen entstehenden Salze schlecht charakterisiert sind, was von den auf entsprechendem Wege erhaltenen Wolframaten und Molybdaten nicht gilt, und da ebenso die verschiedensten auf nassem Wege entstandenen Vanadate bekannt sind, hat Friedheim[1] zunächst die sog. Wolframvanadate und Molybdänvanadate in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen und dabei folgendes ermittelt:

Vanadinsäure wirkt auf Wolframate und Molybdate nicht anders ein, wie jede andere Säure, z. B. Schwefelsäure, auf die betreffenden Salze einwirken würde: Lässt man z. B. auf das parawolframsaure Natron ($5Na_2O,12WO_3$) Schwefelsäure einwirken, so bildet sich nach der Gleichung:

$$(5Na_2O,12WO_3)+2H_2SO_4 =$$
$$3(Na_2O,4WO_3)+2Na_2SO_4+2H_2O,$$

bezw.: $(5Na_2O,12WO_3)+4H_2SO_4 =$
$3(Na_3O,4WO_2)+4NaHSO_4+2H_2O,$

Metawolframat und normales oder saures Sulfat.

Ganz analog wirkt Vanadinsäure auf Wolframate und Molybdate: Aber die entstehenden Produkte scheiden sich nicht einzeln aus, sondern vereinigen sich ganz oder teilweise unter Bildung von Doppelsalzen zweier verschiedenen Säuren, deren Zahl natürlich um so grösser sein wird, je mannigfaltiger die Anzahl der verschiedenen Sättigungsstufen der Wolframsäure, der Molybdänsäure und der Vanadinsäure ist, und die noch dadurch vermehrt wird, dass nicht nur die entstehenden Produkte sich mit einander

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1505, 2600.

vereinigen können, sondern auch ein Zusammentritt derselben mit den Ausgangsprodukten stattfinden kann. So könnte z. B., um bei dem oben angeführten einfachen Falle zu bleiben, das entstandene Sulfat, bezw. Bisulfat nicht allein mit dem gebildeten Metawolframat zu Doppelsalzen:

$$3(Na_2O,4WO_3)+2Na_2SO_4 \text{ und } 3(Na_2O,4WO_3)+4NaHSO_4$$

zusammentreten, sondern auch mit dem Ausgangsprodukte

$$(5Na_2O,12WO_3)+2Na_2SO_4 \text{ oder } (5Na_2O,12WO_3)+4NaHSO_4$$

bilden, wobei natürlich auch die Molekülzahl der einzelnen Komponenten eine andere sein könnte.

In ganz analoger Weise bilden sich nun bei Einwirkung von Vanadinsäure auf Wolframate, resp. Molybdate, die mannigfaltigsten Doppelsalze, deren Zahl sich weiter dadurch vergrössert, dass, wenn man bei der Herstellung nicht von Parawolframaten, sondern von anderen Sättigungsstufen ausgeht, wieder andere entstehen, deren Aufzählung hier füglich unterbleiben kann, da es sich an dieser Stelle nur darum handelt, folgendes wichtige Endergebnis hervorzuheben:

Die auf diesem Wege hergestellten und zahlreiche andere Körper, die sich von anderen Säuren ableiten, sind durchaus nicht, wie bisher angenommen, Salze komplexer Säuren, sondern Doppelsalze, was einmal aus der Bildungsweise und der Zusammensetzung, sodann aus dem Umstande hervorgeht, dass nach allen gebräuchlichen und möglichen Methoden sich die entsprechenden freien Doppelsäuren nicht darstellen lassen. —

Handelte es sich bei diesen Körpern stets um solche, die Oxyde R_2O_5 und RO_3 ausgesprochener metallischer Elemente enthalten, so ergab die Ausdehnung[1] der Friedheimschen Untersuchungen auf gleichfalls bereits vorher in grosser Anzahl beschriebene, aber nicht systematisch durchforschte Körper, die Phosphorsäure oder Arsensäure und

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 1531; **24**, 1173.

Vanadinsäure, event. ausserdem noch Basis, enthalten, — also einmal ein ausgesprochenes saures Oxyd, das andere Mal ein zwar analog konstituiertes, aber weniger saures, — dass die hierher gehörenden Körper, die ebenfalls bisher als Salze komplexer Säuren betrachtet wurden, ganz anderer Natur sind: „Sie sind sämmtlich als Salze der Phosphorsäure, bezw. Arsensäure aufzufassen, in welchen das Vanadinpentoxyd nicht mehr als Säure, sondern als Basis fungirt. Schreibweise und Bezeichnungsweise sind also die folgenden:

$$X = P \text{ oder } As$$

Vanadiumphosphat (arsenat) =

$$\begin{array}{ll} & v\ OVO_2 \\ OX & OH \\ & OH \end{array}$$

Alkalivanadiumphosphat (arsenat) =

$$\begin{array}{ll} & v\ OVO_2 \\ OX & OR \\ & OH, \end{array}$$

Alkalidivanadiumphosphat (arsenat) =

$$\begin{array}{ll} & v\ OVO_2 \\ OX & OVO_2 \\ & OR, \end{array}$$

während man früher von der Existenz einer isolierbaren Phosphor (Arsen) -Vanadinsäure, $X_2O_5.V_2O_5$, einer solchen nicht isolierbaren, $X_2O_5.2V_2O_5$, deren jede einbasisch wirken würde, und von Salzen dieser gesprochen hatte.“ —

Es blieb nun noch übrig, die Untersuchungen auf solche Körper auszudehnen, welche, wie die Marignacschen Kieselwolframsäuren und Kieselwolframate, ungleich konstituierte Oxyde und eine sehr differierende Anzahl von Molekülen beider enthalten. Zu diesen gehören unter anderen die Phosphormolybdate und die Arsenmolybdate, deren Untersuchung zunächst in Angriff genommen wurde, wobei nicht zum mindesten der Umstand massgebend war, dass, was besonders bei den Arsenmolybdaten zum Ausdruck kommt, eine stufenweise Abnahme des Molybdansäurege-

haltes zu beobachten ist: So sind Verbindungen bekannt, die auf 1 bis 3 Moleküle Basis enthalten:

$$As_2O_5 : MoO_3 = 1:24,\ 1:18 \text{ und } 1:6$$

Als zunächst hervorzuhebendes, sehr wichtiges Ergebnis der Friedheimschen Untersuchungen [1] muss angeführt werden, dass es gelang, Verbindungen herzustellen, die auf 1 Mol. Basis und 1 Mol. Arsensäure nur 2 Mol. Molybdänsäure enthalten, also ein sehr einfaches Verhältnis aufweisen, bei denen, im Gegensatz zu den Verbindungen mit höherem Molybdansäuregehalte, eine sog. freie komplexe Säure nicht darstellbar ist. —

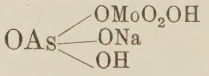
Da sich die im folgenden mitgeteilten experimentellen Untersuchungen auf ähnliche Körper beziehen, so wird es notwendig sein, zum Verständnis derselben, auf die bezüglichen Versuche und Resultate etwas näher einzugehen. Lässt man auf arsensaures Natron, NaH_2AsO_4, ein Mol. Molybdänsäure einwirken, bringt man also

$$Na_2O, As_2O_5 \text{ und } MoO_3$$

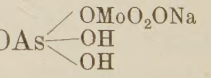
im Verhältnis 1 : 1 : 2 zusammen, so tritt eine glatte Lösung des Säureanhydrids ein und aus derselben krystallisiert, ohne weitere Nebenprodukte, mit 2 Molekülen Konstitutionswasser eine Verbindung, deren empirische Zusammensetzung ist:

$$Na_2O, As_2O_5, 2MoO_3 + 8H_2O.$$

Die Konstitution derselben kann durch die Formeln:



oder



ausgedrückt werden.

Experimentell lässt sich nun nachweisen, und dasselbe gilt für die analoge Kaliumverbindung, auf deren Bildung später zurückgekommen wird, dass die zweite

---

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **2**, 314; **4**, 274.

Annahme zutrifft: Während nämlich die Monoalkaliarsenate, ebenso wie die übrigen Arsenate, welche die Atomgruppe OAs-OR enthalten, beim Erhitzen keine Arsenige Säure geben, ist dies der Fall bei den genannten Verbindungen. Sie verhalten sich also wie freie Arsensäure, die sich ja beim Erhitzen in Arsenige Säure und Sauerstoff verwandelt, haben die Konstitution:

$$OAs\begin{matrix}OMo\,O_2OR\\OH\\OH\end{matrix}$$

und sind als Kondensationsprodukte von saurem Molybdat mit Arsensäure aufzufassen, die sich nach der Gleichung:

$$OAs\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + HOMoO_2OR = OAs\begin{matrix}OMo\,O_2OR\\OH\\OH\end{matrix}$$

bilden.

Geht aus diesen Ergebnissen schon hervor, dass auch in diesem Falle wieder, wie bei den zuerst angeführten Untersuchungen, die Molybdänsäure nicht anders einwirkt, wie jede andere Säure, d. h. dass nach der Gleichung:

$$OAs\begin{matrix}ONa\\OH\\OH\end{matrix} + MoO_3 + H_2O = OAs\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix} + HOMoO_2ONa,$$

unter Entziehung von Basis, Arsensäure und saures Molybdat gebildet werden, die sich nachher in der angegebenen Weise kondensieren, so lässt sich dieser Reaktionsverlauf, der also durch die Bildung von freier Arsensäure bedingt sein muss, noch dadurch beweisen, dass man die bei der Entstehung der entsprechenden Kaliumverbindung auftretenden Erscheinungen eingehend verfolgt:

Lässt man nämlich ein Mol. KH_2AsO_4 und 1 Mol. Molybdänsäure auf einander einwirken, so tritt zwar ebenfalls, wie beim Na-Salze, glatte Lösung des Säureanhydrids ein; dampft man aber zur Krystallisation ein, so bilden sich, gleichgültig, ob dies in der Kälte oder in der

Wärme geschieht, zunächst weisse amorphe oder mikrokrystallinische Massen, sodann erst der Körper:

$$\begin{matrix} & OMoO_2OK \\ OAs & OH \\ & OH \end{matrix}$$

und es hinterbleibt eine syrupöse Mutterlauge, die stark sauer reagiert und nichts anderes ist als Arsensäure.

Hierdurch ist der Nachweis geführt, dass in der That die Molybdänsäure nicht anders, als Basis entziehend wirkt, und es wird nun zu erörtern sein, warum im einen Falle, beim Natriumsalze, eine glatte Bildung der Verbindung

$$Na_2O,2H_2O,As_2O_5,2MoO_3,$$

im anderen Falle eine solche nicht eintritt:

Die Einwirkung von Molybdänsäure, oder auch jeder anderen Säure, z. B. Schwefelsäure, auf Monoalkaliarsenat — dessen Formel einmal der Uebersichtlichkeit wegen R_2O,As_2O_5 geschrieben sein möge ($R_2O,2H_2O,As_2O_5=2RH_2AsO_4$) — müsste zweifelsohne, falls saure Arsenate, die auf ein 1 Mol. R_2O zwei oder mehr Mol. Arsensäure enthalten, bekannt wären, zunächst so verlaufen, dass nach der Gleichung:

$$2(R_2O,As_2O_5)+4MoO_3=R_2O.2As_2O_5+R_2O,4MoO_3,$$
$$4(RH_2AsO_4)+4MoO_3=R_2O,2As_2O_5+R_2O,4MoO_3+4H_2O,$$

ein diarsensaures Salz und Tetramolybdat entsteht! Solche Salze sind von der Arsensäure nicht bekannt,[1] die Einwirkung der Molybdänsäure kann also nicht in diesem Sinne verlaufen, sondern es muss die glatte Ueberführung in Arsensäure und saures Molybdat nach der Gleichung:

$$R_2O.As_2O_5+2MoO_3=As_2O_5+R_2O,\ 2MoO_3,$$
$$2(RH_2AsO_4)+2MoO_3+2H_2O=2H_3AsO_4+2MoO_2\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}$$

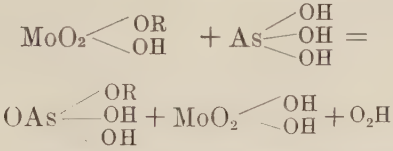
stattfinden.

---

[1] wohl aber von der analog konstituierten Phosphorsäure und Vanadinsäure.

Ganz anders liegt jedoch der Fall, wenn die so erhaltene Lösung, die als Gemenge des sauren Molybdats und Arsensäure betrachtet werden kann, zur Krystallisation verdampft wird: Dann kann sehr wohl die Kondensation beider Verbindungen im Sinne der Gleichung:

also wie bei dem Natronsalze, eintreten, aber die Arsensäure muss ja ebenfalls nach dem Gesetze der Massenwirkung Basis entziehen. Würde nun die Molybdänsäure wieder nur normale Molybdate bilden, so könnte sich diese Einwirkung nur in einer Umkehrung bemerkbar machen:



also saures Arsenat und Molybdänsäure entstehen. Da nun jedoch zweifach-dreifach- bis achtfach saure Molybdate bekannt sind, so hat man sich vorzustellen, dass zunächst diese Zwischenstufen gebildet werden, und etwa die folgenden Reaktionen statt der einfachen zuletzt genannten anzunehmen:

$$2RHMoO_4 + 2H_3RAsO_4 = RHMo_2O_7 + RH_2AsO_4 + H_3AsO_4 + H_2O,$$

oder, falls man sich die Entstehung wasserfreier saurer Molybdate denkt, etwa Reaktionen im Sinne der folgenden:

$$3R_2Mo_2O_7 + As_2O_5 + 2H_2O = 2R_2Mo_3O_{10} + 2RHAsO_4$$

Dimolybdat — Trimolybdat — u. s. w.

„Solange nun diese sauren Molybdate löslich sind, wird das Gleichgewicht im System nicht gestört werden: In dem Momente jedoch, wo die Bildung eines unlöslichen oder schwerlöslichen derartigen Zwischenproduktes vor sich geht, wird es sich ausscheiden und der erwähnte Zustand eintreten. Diese Möglichkeit tritt nun bereits bei dem Auftreten des nach

dem letzten Schema entstehenden ersten sauren Salzes, des Trimolybdates, ein, welches beim Kalium, im Gegensatz zu dem entsprechenden leicht löslichen Natronsalze, sehr schwer löslich ist. Es wird sich also ausscheiden, es wird Arsensäure zurückbleiben und Kaliumarsenat gebildet werden, was vollständig mit den Versuchsergebnissen übereinstimmt, während bei dem Versuche, die Natronverbindung zu gewinnen, wegen der leichteren Löslichkeit des Trimolybdates eine derartige Störung der Reaktion nicht eintreten kann."

Die weissen Zwischenprodukte, die also bei der Bildung des Kalisalzes auftreten, sind nun nicht arsensäurefrei: ihre Zusammensetzung wurde vielmehr ermittelt zu:

1. $3R_2O.As_2O_5.6MoO_3$,
2. $2R_2O.As_2O_5.4MoO_3$,
3. $2R_2O.As_2O_5.5MoO_3$,
4. $5RO_2.As_2O_5.16MoO_3$
5. $5R_2O.2As_2O_5.10MoO_3$

die auch also betrachtet werden können:

1. $2(R_2O.3MoO_3)+R_2O.As_2O_5$
2. $R_2O.4MoO_3 + R_2O.As_2O_5$
3. $R_2O.5MoO_3 + R_2O.As_2O_5$
4. $4(R_2O.4MoO_3)+R_2O.As_2O_5$
5. $2(R_2O.5MoO_3)+3R_2O.As_2O_5$

Man kann nun die über die Natur der einfachen Verbindungen $R_2O.As_2O_5.2MoO_3$ entwickelten Ansichten auch, wie Friedheim gezeigt hat,[1] auf die vorliegenden Verbindungen ausdehnen und dieselben als Kondensationsprodukte, bezw. Doppelsalze auffassen. —

Nachdem so der Reaktionsverlauf bei der Bildung der einfachsten Verbindungen und die Konstitution derselben aufgeklärt war, ergab sich durch weitere Untersuchungen der Einwirkung einer grösseren Menge Molybdänsäure auf Arsenate, dass auch die basishaltigen Verbindungen mit höherem Molybdänsäuregehalte nicht als Salze komplexer Säuren, sondern als Kondensationsprodukte aufzufassen sind;

---

[1] *Ztschr. anorg. Chem.* **2**, 376.

dass ferner die freien Säuren kondensierte Säuren sind, was noch dadurch weiter gestützt wird, dass keine der hierher gehörigen Verbindungen das charakteristische Merkmal für komplexe, verdeckte Reaktionen, zeigt. Um nur ein Beispiel anzuführen, was an dieser Stelle genügen wird, ist der Körper $K_2O.AsO_5.6MoO_3$ nicht als das Kaliumsalz der komplexen Säure:

$$3H_2O.As_2O_5.6MoO_3$$

aufzufassen, sondern als Kondensationsprodukt von Arsensäure und saurem Kaliumtrimolybdat:

$$OAs\begin{cases} OMoO_2OMoO_2OMoO_2OR \\ OH \\ OH \end{cases}$$

und die freie Säure als Kondensationsprodukt von Arsensäure und Trimolybdänsäure. —

Wenn auch nicht in allen Fällen ganz gleich, so vollzieht sich doch die Einwirkung von Molybdänsäure auf Phosphate im allgemeinen in ganz analoger Weise: Soweit die Resultate andere sind, wird dies in dem folgenden experimentellen Teil in den betreffenden Stellen erörtert werden.

Derselbe, auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Carl Friedheim unternommen, beschäftigt sich einmal mit der bis jetzt noch nicht erfolgten Untersuchung der Einwirkung von Molybdänsäure auf Ammoniumarsenate und -phosphate, sodann mit der Feststellung der Natur der oben erwähnten weissen Zwischenprodukte.

I. Teil.

Ueber Ammoniumarsenomolybdate.

I. Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. Ammoniumarsenat, $(NH_4)\,H_2AsO_4$.

a) Trägt man in die siedende Lösung von 1 Mol. arsensauren Ammon (50 g) 1 Mol. Molybdänsäure (45,2 g) in kleinen Anteilen ein, so geht dieselbe glatt in Lösung, und die farblose Flüssigkeit erstarrt bei einer gewissen Koncentration in der Kälte zu einem weissen Brei; derselbe wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet. Eine Durchschnittsprobe ergab bei der Analyse die folgenden Werte:

0.5501 g ergab. 0.1815 g Pt. = 8.79% $(NH_4)_2O$
1.0508 g „ 0.3249 g $Mg_2As_2O_7$ = 22.92% As_2O_5
„ „ „ 0.5828 g MoO_3 = 55.46% MoO_3
Differenz als Wasser = 12.83% H_2O

Das würde der Zusammensetzung entsprechen:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
5		3		11		22

Berechnet	Gefunden
$5(NH_4)_2O$ = 8.42	8.79 pCt.
$3As_2O_5$ = 22.36	22.92 „
$11MoO_3$ = 55.37	55.46 „
$22H_2O$ = 13.43	12.83 „

Aus dem Filtrat schied sich ein äuserlich gleiches Produkt ab von folgender Zusammensetzung:

0.8166 g ergab. 0.2795 g Pt. = 10.04 % $(NH_4)_2O$
0.5434 „ „ 0.1823 „ $Mg_2As_2O_7$ = 24.89 % As_2O_5
„ „ „ 0.3010 „ MoO_3 = 55.39 % MoO_3

Wasser aus der Differenz = 9.86 % H_2O,

was der Formel entspricht:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		5		18		25

Berechnet	Gefunden
$9(NH_4)_2O$ = 10.04	10.04 pCt.
$5As_2O_5$ = 24.45	24.89 „
$18MoO_3$ = 55.62	55.39 „
$25H_2O$ = 9.89	9.86 „

Die nun verbleibende Mutterlauge liess sich viel stärker koncentrieren und ergab schliesslich mit geringen Mengen weissen Pulvers durchsetzte glänzende prismatische Krystalle, deren Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

0.7657 g ergab. 0.2592 g Pt. = 9.01 % $(NH_4)_2O$
0.5410 „ „ 0.2533 „ $Mg_2As_2O_7$ = 34.84 % AsO_5
„ „ „ 0.2159 „ MoO_3 = 39.90 % MoO_3

Differenz als Wasser = 16.25 % H_2O

Daraus das Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
1.14		1		1.82		5.92

Berechnet	Gefunden
$(NH_4)_2O$ = 7.67	9.01 pCt.
As_2O_5 = 33.92	34.84 „
$2MoO_3$ = 42.48	39.90 „
$6H_2O$ = 15.93	16.25 „

Die von diesen Krystallen abgegossene Mutterlauge konnte zur Syrupkonsistenz verdampft werden, ohne Anzeichen der Krystallisation zu zeigen. Dieselbe reagierte stark sauer und enthielt freie Arsensäure. —

Die Ergebnisse dieses Versuches entsprechen vollständig denjenigen, die Friedheim und Mach bei der Ein-

wirkung von Molybdänsäure auf Kaliumarsenat beobachteten: Es entstehen wie dort weisse Zwischenprodukte. Dieselben konnten früher auf folgende Formeln zurückgeführt werden:

$$2K_2O.As_2O_5.5MoO_3$$
$$5K_2O.As_2O_5.16MoO_3$$
$$2K_2O.As_5O_5.4MoO_3$$
$$5K_2O.As_2O_5.10MoO_3$$

Die hier erhaltenen entsprechen den Formeln:

$$5(NH_4)_2O.3As_2O_5.11MoO_3$$
$$9(NH_4)_2O.5As_2O_5.18MoO_3,$$

worauf sich, allerdings noch nicht in reinem Zustande, der Körper:

$$(NH_4)_2O.As_2O_5.2MoO_3,$$

das arsenomonomolybdänsaure Ammon ausscheidet, sodann bildet sich freie Arsensäure, ein Zeichen, dass auch hier die Reaktion unter Entziehung von Basis verlaufen ist. —

b) Um zunächst zu konstatieren, ob die Zusammensetzung der weissen Produkte wechselt, wurde der Versuch wiederholt:

Das sich hierbei ausscheidende weisse Pulver ergab bei der Analyse die folgenden Werte:

0.8696 g ergab. 0.2761 g Pt. = 8.46 % $(NH_4)_2O$
1.0400 „ „ 0.3493 „ $Mg_2As_2O_7$ = 24.92 % As_2O_5
0.7936 „ „ 0.4320 „ MoO_3 = 54.23 % MoO_3

Differenz als Wasser = 12.39 % H_2O

Daraus ergiebt sich:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		2		7		13

Berechnet		Gefunden
$3(NH_4)_2O$ =	8.40	8.46 pCt.
$2As_2O_5$ =	24.75	24.92 „
$7MoO_3$ =	54.25	54.23 „
$13H_2O$ =	12.60	12.39 „

Der weisse Körper war also hier wieder anders zusammengesetzt. Auf die Natur desselben und der übrigen wird später zurückgekommen werden. —

Um das arsenomonomolybdänsaure Ammon im reinen Zustande zu erhalten, wurde nunmehr von Anfang an mit einem Ueberschusse von Arsensäure gearbeitet, da sich ja bei der Reaktion die Verbindung $(NH_4)_2O,As_2O_5,2MoO_3$ erst dann bilden kann, wenn genügend freie Arsensäure vorhanden ist.

Es wurde zu diesem Zwecke die Lösung von 50 g arsensauren Ammon mit 495 ccm Arsensäure, die in 1 ccm 0.073 g As_2O_5 enthielt, versetzt und dann 45.2 g Molybdänsäure in kleinen Portionen eingetragen

$$(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3 = 1:2:2.$$

Bei der Koncentration der Lösung schied sich jetzt kein weisses Pulver aus, sondern es bildeten sich lange glänzende prismatische Krystalle, die sich unzersetzt umkrystallisieren liessen. Ihre Analyse ergab:

0.6834 g ergab. 0.2280 g Pt. = 8.63 % $(NH_4)_2O$
0.9783 „ „ 0.4852 „ $Mg_2As_2O_7$ = 36.79 % As_2O_5
„ „ „ 0.4485 „ MoO_3 = 46.21 % MoO_3
Differenz als Wasser = 8.37 % H_2O

Es ergiebt sich also das Verhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
1		1		2		3

Berechnet		Gefunden
$(NH_4)_2O$ =	8.33	8.63 pCt.
As_2O_5 =	36.86	36.79 „
$2MoO_3$ =	46.16	46.21 „
$3H_2O$ =	8.65	8.37 „

Auch wenn man nur ein halbes Molekül Arsensäure zusetzt, wird dieselbe Verbindung nur mit anderem Wassergehalte erhalten:

0.7028 g ergab. 0.2162 g Pt. = 8.21 % $(NH_4)_2O$
1.6394 „ „ 0.8111 „ $Mg_2As_2O_7$ = 36.29 % As_2O_5
„ „ „ 0.7376 „ MoO_3 = 45.11 % MoO_3

Differenz als Wasser = 10.39 % H_2O

also

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
1		1		2		$3^1/_2$

Berechnet		Gefunden
$(NH_4)_2O$ =	8.21	8.21 pCt.
As_2O_5 =	36.34	36.29 „
$2MoO_3$ =	45.49	45.11 „
$3^1/_2H_2O$ =	9.95	10.39 „

In der That engiebt sich also, dass auf diesem Wege die Verbindung rein ohne Bildung weiterer Zwischenprodukte entsteht.

II. Einwirkung von Arsensäure auf Ammoniumdimolybdat.

Es ist bereits von Friedheim nachgewiesen worden, dass es für die Natur der entstehenden Produkte gleichgiltig ist, ob man auf 2 Mol. Monokaliumarsenat 1 Mol. Molybdänsäure oder auf 1 Mol. Dikaliummolybdat, K_2MoO_4, 1 Mol. Arsensäure einwirken lässt. Als hier in Umkehrung des ersten Versuches nicht $(NH_4)_2O.As_2O_5.2H_2O(2(NH_4)H_2AsO_4)$ und 2 Mol. Molybdänsäure, sondern $(NH_4)_2O.2MoO_3$ und 1 Mol. Arsensäure zusammengebracht wurden und zu diesem Zwecke, da ein dimolybdänsaures Ammon nicht bekannt ist, 1 Mol. NH_3 zu dem sauren Molybdat, und darauf die Arsensäure hinzugefügt wurde, blieb die Lösung zuerst klar. Nach dem Eindampfen ergaben sich beim Abkühlen zunächst nach einander zwei weisse Produkte von folgender Zusammensetzung:

1. 0.6830 g ergab. 0.2471 g Pt. = 9.65 % $(NH_4)_2O$
   1.0788 „ „ 0.3433 „ $Mg_2As_2O_7$ = 23.61.6 As_2O_5
   1.9468 „ „ 0.6090 „ $Mg_2As_2O_7$ = 23.21 % As_2O_5
   „ „ „ 1.0851 „ MoO_3 = 55.72 % MoO_3
   0.7348 „ „ 0.4075 „ MoO_3 = 55.45 % MoO_3
   Differenz als Wasser = 11.29 % H_2O.

was das Verhältnis ergiebt:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7		4		15		24

Berechnet		Gefunden
$7(NH_4)_2O$	= 9.39	9.65 pCt.
$4As_2O_5$	= 23.74	23.61; 23.21 „
$15MoO_3$	= 55.72	55.72; 55.45 „
$24H_2O$	= 11.15	11.29 „

2. 0.6356 g ergab 0.2058 g Pt. = 8.62 % $(NH_4)_2O$
0.8606 „ „ 0.2994 „ $Mg_2As_2O_7$ = 25,81 % As_2O_5
„ „ „ 0.4775 „ MoO_3 = 55.49 % MoO_3

Differenz als Wasser = 10.32 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		2		7		10

Berechnet		Gefunden
$3(NH_4)_2O$	= 8.65	8.62
$2As_2O_5$	= 25.52	25.81
$7MoO_3$	= 55.87	55.49
$10H_2O$	= 9.98	10.32;

sodann resultierte die Verbindung

$(NH_4)_2O, As_2O_5, 2MoO_3$:

0.6334 g ergab 0.1992 g Pt. = 8.38 % $(NH_4)_2O$
0.4384 „ „ 0.2116 „ $Mg_2As_2O_7$ = 35.82 % As_2O_5
„ „ „ 0.1965 „ MoO_3 = 44.82 % MoO_3

Differenz als Wasser = 10.98 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
1		1		2		4

Berechnet		Gefunden
$(NH_4)_2O$	= 8.09	8.38
As_2O_5	= 35.83	35.82
$2MoO_3$	= 44.86	44.82
$4H_2O$	= 11.22	10.98

und es hinterbleibt eine syrupöse Mutterlauge.

Es entsteht also bei diesem Versuche ebenfalls das

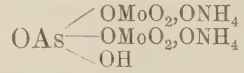
arsenomonomolybdänsaure Ammon, ausserdem weisse Zwischenprodukte, von denen das eine wieder eine andere Zusammensetzung, als die oben beschriebenen, zeigt.

Natur der weissen Ammoniumverbindungen.

Sieht man vom Wassergehalte der weissen Körper ab, so ergeben sich die folgenden Formeln:

Für Versuch	Ia.	a)	$5(NH_4)_2O,3As_2O_5,11MoO_3$
„ „	„	b)	$9(NH_4)_2O,5As_2O_5,18MoO_3$
„	Ib.	c)	$3(NH_4)_2O,2As_2O_5,7MoO_3$
„	II.	d)	$7(NH_4)_2O,4As_2O_5,15MoO_3$
„ „	„	e)	$3(NH_4)_2O,2As_2O_5,7MoO_3$

Bei der Art und Weise der Entstehung dieser Verbindungen, bei ihrer Zersetzlichkeit durch Wasser und der dadurch bedingten Notwendigkeit, sie durch einfaches Absaugen von der Mutterlauge zu befreien, schliesslich bei der komplicierten Methode für ihre Analyse, erscheint es nicht ohne weiteres angängig, in ihnen einheitliche chemische Verbindungen zu erblicken. Vergegenwärtigt man sich jedoch, dass sie stets aus Lösungen sich ausscheiden, die viel Arsensäure enthalten, so liegt die Annahme nahe, dass in ihnen solche als Verunreinigung enthalten ist und dass in sämtlichen weissen Produkten lediglich ein Körper $2(NH_4)_2O,As_2O_5,4MoO_3$ vorliegt, der mit der Konstitution



der früher von Friedheim und Mach[1] beschriebenen Kaliverbindung $2K_2O,As_2O_5 4MoO_3$ entsprechen würde. —

Es ist früher nicht versucht worden, diesen Körper derart aus den Komponenten zu gewinnen; deswegen wurde zu diesem Zwecke hier bei der Ammonverbindung in

---

[1] *Ztschr. anorg. Chem.* **2**, 393.

III. Die Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf $(NH_4)_2HAsO_4$ untersucht und zu diesem Zwecke 31,8 g $(NH_4)H_2AsO_4$ mit 36.17 ccm NH_3 (sp. Gew. 0.96) versetzt und die berechnete Menge (57.6 g) Molybdänsäure zuerst in kleinen Anteilen in der Kälte bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, sodann, nachdem die Lösung zum Sieden erhitzt worden war, der Rest allmählich eingetragen. Die von einer geringen Menge weissen Rückstandes abfiltrierte Flüssigkeit ergab beim Erkalten und Stehen über Schwefelsäure zwei amorphe und ein krystallinisches Produkt, die folgende Zusammensetzung hatten:

1) 1.0246 g ergab. 0.4144 g Pt. = 10.78% $(NH_4)_2O$
0.8020 „ „ 0.1779 „ $Mg_2As_2O_7$ = 16.46% As_2O_5
„ „ „ 0.4704 „ MoO_3 = 58.65% MoO_3
Differenz als Wasser = 14.11% H_2O.

Dies ergiebt das Verhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
26		9		51		99

Berechnet		Gefunden	
$26(NH_4)_2O$	= 11.05	10.78	pCt.
$9As_2O_5$	= 16.44	16.46	„
$51MoO_3$	= 58.34	58.65	„
$99H_2O$	= 14.17	14.11	„

2) 0.4208 g ergab. 0.2048 g Pt. = 8.22% $(NH_4)_2O$
0.9726 „ „ 0.2540 „ $Mg_2As_2O_7$ = 19.38% As_2O_5
„ „ „ 0.5712 „ MoO_3 = 58.71% MoO_3
Differenz als Wasser = 13.69% H_2O

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
2		1		5		9

Berechnet		Gefunden	
$2(NH_4)_2O$	= 8.55	8.22	pCt.
As_2O_5	= 18.94	19.39	„
$5MoO_3$	= 59.21	58.71	„
$9H_2O$	= 13.30	13.69	„

und das mikrokrystallinische Pulver lieferte:

0.4975 g. ergab. 0.2122 g Pt. = 11.37 % $(NH_4)_2O$
1.1098 „ „ 0.3432 „ $Mg_2As_2O_7$ = 22.94 % As_2O_5
„ „ „ 0.5895 „ MoO_3 = 53.12 % MoO_3
Differenz als Wasser = 12.57 % H_2O

woraus folgt:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		4		15		28

Berechnet	Gefunden
$9(NH_4)_2O$ = 11.55	11.37 pCt.
$4As_2O_5$ = 22.71	22.94 „
$15MoO_3$ = 53.31	53.12 „
$28H_2O$ = 12.43	12.57 „

Als bei einem zweiten, unter im übrigen gleichen Bedingungen angestellten, Versuche die klare Lösung möglichst weit koncentriert wurde, wurde beim Erkalten eine weisse Masse von folgender Zusammensetzung erhalten:

0.4732 g ergab. 0.2058 g Pt. = 7.37 % $(NH_4)_2O$
0.9176 „ „ 0.2305 „ $Mg_2As_2O_7$ = 18.64 % As_2O_5
„ „ „ 0.4854 „ MoO_3 = 52.89 % MoO_3
Differenz als Wasser = 21.10 % H_2O.

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7		4		18		58

Berechnet	Gefunden
$7(NH_4)_2O$ = 7.39	7.37 pCt.
$4As_2O_5$ = 18.69	18.64 „
$18MoO_3$ = 52.68	52.89 „
$58H_2O$ = 21.24	21.10 „

Da bemerkt worden war, dass beim Beginn dieses Versuches stets Ammoniak, wenn auch in kleinen Mengen entwich, wurde der Versuch derart modificiert, dass zunächst die berechnete Menge Molybdänsäure zu dem Monoammoniumarsenat zugefügt und sodann erst das Ammoniak hinzugesetzt wurde: Beim darauf folgenden Kochen verflüchtigte sich in der That kein Ammoniak. Es hinterblieb ein weisser Rückstand, der, da er mit Molybdänsäure vermengt sein konnte, ebenso wie der früher erwähnte nicht untersucht wurde.

Aus dem Filtrat schied sich eine weisse Masse von der Zusammensetzung:

0.5532 g ergab. 0.2352 g Pt. = 11.34 % $(NH_4)_2O$
0.5905 „ „ 0.2666 „ $Mg_2As_2O_7$ = 18.70 % As_2O_5
„ „ „ 0.5541 „ MoO_3 = 58.20 % MoO_3
Differenz als Wasser = 11.52 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		5		8

Berechnet		Gefunden
$3(NH_4)_2O$	= 11.88	11.34 pCt.
As_2O_5	= 18.70	18.70 „
$5MoO_3$	= 58.45	58.20 „
$8H_2O$	= 11.52	11.52 „

aus.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden weisse Produkte von folgender Zusammensetzung erhalten:

1. 0.6124 g ergab. 0.2768 g Pt. = 12.05 % $(NH_4)_2O$
1.0600 „ „ 0.3000 „ $Mg_2As_2O_7$ = 20.99 % As_2O_5
„ „ „ 0.5253 „ MoO_3 = 49.53 % MoO_3
Differenz als Wasser = 17.43 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
10		4		15		40

Berechnet		Gefunden
$10(NH_4)_2O$	= 12.04	12.05 pCt.
$4As_2O_5$	= 21.28	20.99 „
$15MoO_3$	= 50.00	49.53 „
$40H_2O$	= 16.68	17.43 „

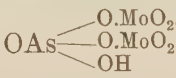
2. 0.6115 g ergab. 0.2416 g Pt. = 10.53 % $(NH_4)_2O$
1.3116 „ „ 0.4493 „ $Mg_2As_2O_7$ = 25.41 % As_2O_5
„ „ „ 0.7015 „ MoO_3 = 53.48 % MoO_3
Differenz als Wasser = 10.58 % H_2O

also das Verhältnis von

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		5		17		16

Berechnet		Gefunden
$9(NH_4)_2O$	= 10.29	10.53 pCt.
$5As_2O_5$	= 25.52	25.41 „
$17MoO_3$	= 53.75	53.48 „
$16H_2O$	= 10.27	10.58 „

Eine glatte Bildung der Verbindung



findet also auch hier nicht statt: In einzelnen liegt fraglos wieder die verunreinigte Verbindung vor, während bei dem entsprechenden Versuche mit der Kaliumverbindung glatt der Körper $2K_2O,As_2O_5,4MoO_3$ gebildet wurde. — ~

Dass die Einwirkung von Molybdänsäure auf Diammonarsenat ebenso verläuft, wie diejenige auf Monoammonarsenat, geht daraus hervor, dass bei diesen Versuchen stets aus der Mutterlauge Monoammonarsenat, $(NH_4)H_2AsO_4$, auskrystallisierte: Die Molybdänsäure entzieht also auch hier Basis. —

Es schien nicht ohne Interesse zu untersuchen, ob im Gegensatz zu diesen Versuchsergebnissen durch

IV. Einwirkung von 3 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. $(NH_4)_3AsO_4$

der Körper

$$3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$$

entsteht, was bei dem analogen Versuche mit dem Kalisalze von Friedheim und Mach festgestellt wurde.[1] Es wurden zu diesem Zwecke in berechneten Mengen Molybdänsäure in die Lösung des Monoammonarsenats eingetragen, dann Ammoniak hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und vom weissen Rückstand abfiltriert. Das sich aus der Lösung ausscheidende weisse Pulver war mikrokrystallinisch und ergab bei der Analyse die folgenden Werte:

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **2**, 456, 391.

0.7584 g ergab. 0.3338 g Pt. = 11.72 % $(NH_4)_2O$
0.5283 „ „ 0.2264 „ „ = 11.43 % „
0.9342 „ „ 0.2072 „ $Mg_2As_2O_7$ = 16.46 % As_2O_5
„ „ „ 0.5789 „ MoO_3 = 61.77 % MoO_3
Differenz als Wasser = 10.00 % H_2O.

Es ergiebt sich das Verhältnis von

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		8

Berechnet	Gefunden
$3(NH_4)_2O$ = 11.19	11.43 ; 11.72 pCt.
As_2O_5 = 16.49	16.46 „
$6MoO_3$ = 61.98	61.97 „
$8H_2O$ = 10.34	10.00 „

Die erhaltene Verbindung ist der gesuchte Körper und hat die Konstitution:

$$OAs\begin{cases} O.MoO_2.O(NH_4) \\ O.MoO_2.O(NH_4) \\ O.MoO_2.O(NH_4), \end{cases}$$

was der folgenden einfachen Reaktion entsprechen würde:

$$OAs\begin{cases} ONH_4 + MoO_3 + H_2O \\ ONH_4 + MoO_3 + H_2O \\ ONH_4 + MoO_3 + H_2O \end{cases} =$$

$$OAs\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} HO.MoO_2.ONH_4 \\ HO.MoO_2.ONH_4 \\ HO.MoO_2.ONH_4; \end{matrix}$$

$$OAs\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} HO.MoO_2.ONH_4 \\ HO.MoO_2.ONH_4 \\ HO.MoO_2.ONH_4 \end{matrix} =$$

$$OAs\begin{cases} MoO_2ONH_4 + 3H_2O \\ MoO_2ONH_4 \\ MoO_2ONH_4 \end{cases}$$

Abgesehen von dem zuletzt erwähnten Körper zeigen die erhaltenen weissen Produkte, wie erörtert, keine kon-

stante Zusammensetzung. Nun hat Gibbs angegeben,[1] dass ein Ammonsalz von der Zusammensetzung

$$5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3 + 9H_2O$$

als schöner weisser krystallinischer Niederschlag erhalten wird, wenn man Lösungen von Ammoniumarsenat und saurem Molybdat mit einander vermischt. Derselbe soll in kaltem Wasser nahezu unlöslich sein, in kochendem sich jedoch leicht lösen, also dieselben Eigenschaften zeigen, wie die oben beschriebenen Verbindungen, und ebenso wird von Gibbs erwähnt, dass Arsensäure in Lösungen des sauren Ammoniummolybdats einen weissen Niederschlag von gleichen Eigenschaften giebt, von dem jedoch keine Analysen mitgeteilt werden, Angaben, die Veranlassung waren

V. Die Einwirkung von Ammoniumarsenat auf Ammoniummolybdat

näher zu untersuchen.

Welche Mengen und Sättigungsstufen dieser Salze von Gibbs angewendet wurden, ist von ihm nicht erwähnt worden, doch geht man wohl in der Annahme nicht fehl, dass dies $(NH_4)H_2AsO_4$ und $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ waren, da sie ja die beständigsten Sättigungsstufen sind. Es wurden zunächst beide Körper in dem Verhältnis von 2 Mol. arsensauren Ammons auf 1 Mol. Molybdat mit einander bei ungefähr 75° vermischt (60 g Molybdat in 400 ccm Wasser gelöst und 15.5 g Arsenat in 200 ccm Wasser; die Lösung des letzteren wurde zu der des ersteren gegeben). Ein sich sofort ausscheidender dicker breiartiger Niederschlag ergab bei der Analyse:

0.3104 g ergab. 0.1314 g Pt. = 11.24% $(NH_4)_2O$
0.3852 „ „ 0.1600 „ „ = 11.09% „
0.7744 „ „ 0.1473 „ $Mg_2As_2O_7$ = 14.11% As_2O_5
„ „ „ 0.4682 „ MoO_3 = 59.76% MoO_3

[1] *Americ. Chem. Journ.* **3**, 406.

1.6909 g ergab. 0.3184 „ $Mg_2As_2O_7 = 13.97\%\ As_2O_5$
„ „ „ 1.0078 „ $MoO_3 = 59.60\%\ MoO_3$
Differenz als Wasser $= 14.89\%\ H_2O$

daraus folgt:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7		2		14		28

Berechnet	Gefunden
$7(NH_4)_2O = 10.89$	11.24 ; 11.09 pCt.
$2As_2O_5 = 13.75$	14.11 ; 13.97 „
$14MoO_3 = 60.29$	59.76 ; 59.60 „
$28H_2O = 15.07$	14.89 „

Aus dem Filtrat scheiden sich nach einander zwei im Aeusseren dem ersten gleiche Niederschläge von der Zusammensetzung $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$ mit wechselndem Wassergehalte aus:

I. Ausscheidung:

0.7522 g ergab. 0.3164 g Pt. $= 11.21\%\ (NH_4)_2O$
0.5642 „ „ 0.2482 „ „ $= 11.74\%$ „
0.4243 „ „ 0.0970 „ $Mg_2As_2O_7 = 16.96\%\ As_2O_5$
1.1150 „ „ 0.2545 „ „ $= 16.93\%$ „
„ „ „ 0.6874 „ $MoO_3 = 61.65\%\ MoO_3$
Differenz als Wasser $= 10.08\%\ H_2O$,

also:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		8

Berechnet	Gefunden
$3(NH_4)_2O = 11.19$	11.21 ; 11.74 pCt.
$As_2O_5 = 16.50$	16.93 ; 16.96 „
$6MoO_3 = 61.99$	61.65 „
$8H_2O = 10.33$	10.18 „

II. Ausscheidung:

1.4934 g ergab. 0.2094 g Pt. $= 11.31\%\ (NH_4)_2O$
1.1707 g „ 0.2655 „ $Mg_2As_2O_7 = 16.82\%\ As_2O_5$
„ „ „ 0.7347 „ $MoO_3 = 62.76\%\ MoO_3$
Differenz als Wasser $= 9.11\%\ H_2O$

Demgemäss:

$$(NH_4)_2O : As_2O_5 : MoO_3 : H_2O$$
$$3 \quad 1 \quad 6 \quad 7$$

Berechnet		Gefunden
$3(NH_4)_2O$	= 11.34	11.31 pCt.
As_2O_5	= 16.72	16.82 „
$6MoO_3$	= 62.78	62.76 „
$7H_2O$	= 9.16	9.11 „

Aus der Mutterlauge krystallisierte schliesslich unverändertes molybdänsaures Ammon.

Vergleicht man die Formeln der erhaltenen weissen Körper

$$7(NH_4)_2O,2As_2O_5,14MoO_3$$
und $3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$

mit einander, so fällt sofort auf, dass ersterer als Gemenge des letzteren mit Ammoniumdimolybdat

$$7(NH_4)_2O,2As_2O_5,14MoO_3 =$$
$$2[3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3] + (NH_4)_2O_2,2MoO_3$$

erscheint, was bereits hier, als für die Erklärung der Bildungsreaktion wichtig, hervorgehoben sei.

Es konnte also der von Gibbs beschriebene Körper $5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3$ nicht hierbei erhalten werden, weswegen der Versuch derartig wiederholt wurde, dass die Komponenten annähernd in einem solchen Verhältnis genommen wurden, wie sie in der von Gibbs beschriebenen Verbindung mit 1 Mol. Arsensäure auf 16 Mol. Molybdänsäure sich finden, und zu diesem Zwecke 2 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ mit 2 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ vermischt und wieder die kochende Lösung des Arsenats in die gleichfalls kochende des Molybdats eingetragen.

Der sich sofort ausscheidende weisse, im Gegensatz zu dem Vorigen, mikrokrystallinische Niederschlag ergab bei der Analyse:

Mit NaOH destilliert ergaben 0.6138 g ein Destillat,

welches 15.37 ccm H_2SO_4 (1 ccm = 0.0066 g H_2SO_4) neutralisierten, entsprechend

0.0552 g $(NH_4)_2O$ = 9.00 % $(NH_4)_2O$
1.0659 g ebenso behandl. erg. 0.0924 g $(NH_4)_2O$ = 8.68 %
0.6238 g ergab. 0.0664 g $Mg_2As_2O_7$ = 7.88 % As_2O_5
0.7521 „ „ 0.0800 „ „ = 7.89 % „
„ „ „ 0.6019 „ MoO_3 = 80.03 % MoO_3
Differenz als Wasser = 3.24 % H_2O

daraus folgt:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
5		1		16		5

Berechnet		Gefunden
$5(NH_4)_2O$ =	9.02	9.00 ; 8.68 pCt.
As_2O_5 =	7.97	7.88 ; 7.89 „
$16MoO_3$ =	79.89	80.03 „
$5H_2O$ =	3.12	3.24 „

Ein sich aus dem Filtrat nach weiterem Einengen über Schwefelsäure ausscheidender gleichfalls mikrokrystallinischer Niederschlag hatte eine andere Zusammensetzung, denn es wurden gefunden in:

0.6579 g : 0.1838 g Pt. = 7.54 % $(NH_4)_2O$
0.4457 „ : 0.0969 „ $Mg_2As_2O_7$ = 16.13 % As_2O_5
„ „ : 0.2704 „ MoO_3 = 60.66 % MoO_3
Differenz als Wasser = 16.67 % H_2O

Molekularverhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
2		1		6		12

Berechnet		Gefunden
$2(NH_4)_2O$ =	7.42	7.54 pCt.
As_2O_5 =	16.28	16.13 „
$6MoO_3$ =	61.10	60.66 „
$12H_2O$ =	15.20	15.67 „

Aus der Mutterlauge krystallisierte schliesslich unverändertes molybdänsaures Ammon.

Hier wurde also ausser dem von Gibbs beschriebenen Körper die Verbindung

$$2(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3,$$

deren Konstitution jedenfalls folgende ist:

$$OAs\begin{cases}O.MoO_2.O(NH_4)\\O.MoO_2.O(NH_4)\\O.MoO_2.OH\end{cases}$$

erhalten.

Die wechselnde Zusammensetzung der weissen Verbindungen liess es möglich erscheinen, dass auch auf diesem Wege ein Körper $3(NH_4)_2O,As_2O_5,5MoO_3$ entstehen konnte, was von theoretischem Interesse sein würde, da bei den von Friedheim und Wirtz angestellten Versuchen über die Bildungsweisen der Phosphormolybdate sich herausgestellt hatte, dass bei Einwirkung von Molybdänsäure auf Phosphate vorzugsweise Verbindungen von folgender Zusammensetzung entstehen:

$$3R_2O,P_2O_5,5MoO_3$$
$$5R_2O,2P_2O_5,10MoO_3$$
$$2R_2O,P_2O_5,5MoO_3,$$

also solche, die auf $3,2^1/_2$ oder 2 Mol. Basis 1 Mol. Phosphorsäure und 5 Mol. Molybdänsäure enthalten.

Besonders leicht bildet sich, wie schon von Zenker und Debray nachgewiesen wurde, die Ammoniumverbindung $3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3$ durch direktes Vermischen von molybdänsaurem Ammon und phosphorsaurem Ammon beim Verdunsten der Lösung, in schönen grossen Krystallen. Als nun, um zu untersuchen, ob auf gleichem Wege eine entsprechende, besser als die vorstehend aufgeführten charakterisierte Arsenoverbindung erhalten werden kann, 5 Mol. $3(NH_4)_2O,7MoO_3$ mit 14 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$ vermischt wurden ($As_2O_5 : MoO_3 = 7 : 35 = 1 : 5$), bildete sich, gleichgiltig, ob dies in der Kälte oder in der Hitze geschah, eine Verbindung, die nicht die erwartete Zusammensetzung zeigte, sondern wieder

$$3(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3 + 8H_2O$$

war.

Analyse:

1.0091 g ergab. 0.4287 g Pt. = 11.21 % $(NH_4)_2O$
1.2318 „ „ 0.2697 „ $Mg_2As_2O_7$ = 16.24 % As_2O_5
„ „ „ 0.7607 „ MoO_3 = 61.76 % MoO_3
Differenz als Wasser = 10.79 % H_2O

Berechnet	Gefunden
$3(NH_4)_2O$ = 11.19	11.21 pCt.
As_2O_5 = 16.49	16.24 „
$6MoO_3$ = 61.98	61.76 „
$8H_2O$ = 10.34	10.79 „

Von wie grossem Einfluss die Versuchsbedingungen auf die Natur der weissen Körper sind, zeigt sich, wenn man, anstatt die erhaltene Ausscheidung gleich abzusaugen, dieselbe längere Zeit in ihrer Mutterlauge erwärmt. Die Zusammensetzung wird dann, wie aus folgender Analyse hervorgeht, eine gänzlich andere:

1.0342 g ergab. 0.2578 g Pt. = 6.65 % $(NH_4)_2O$
1.1640 „ „ 0.1346 „ $Mg_2As_2O_7$ = 8.58 % As_2O_5
„ „ „ 0.8129 „ MoO_3 = 69.09 % MoO_3
Differenz als Wasser = 15.68 % H_2O,

was das Verhältnis ergiebt:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
7		2		26		47

Berechnet	Gefunden
$7(NH_4)_2O$ = 6.72	6.65 pCt.
$2As_2O_5$ = 8.49	8.58 „
$26MoO_3$ = 69.15	69.09 „
$47H_2O$ = 15.64	15.68 „

Auch wenn den oben erwänten von Gibbs gemachten Angaben gemäss durch

VI. Einwirkung von Arsensäure auf Ammoniummolybdat

die weisse Verbindung hergestellt wird, erhält man entgegen der von ihm ausgesprochenen Vermutung nicht den Körper $5(NH_4)_2O,As_2O_5,16MoO_3$, sondern es zeigt der beim Zusatz

von Arsensäure zur Lösung des Salzes sofort ausfallende, im äusseren den oben beschriebenen gleichende Niederschlag eine wesentlich andere Zusammensetzung:

0.4140 g ergab. 0,1432 g Pt. = 9.23 % $(NH_4)_2O$
0.8024 „ „ 0.6974 „ $Mg_2As_2O_7$ = 9.01 % As_2O_5
„ „ „ 0.5451 „ MoO_3 = 67.93 % MoO_3
Differenz als Wasser = 13.84 % H_2O

Das Verhältnis ist:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		2		24		40

Berechnet		Gefunden
$9(NH_4)_2O$ =	9.17	9.23 pCt.
$2As_2O_5$ =	9.01	9.01 „
$24MoO_3$ =	67.70	67.93 „
$40H_2O$ =	14.12	13.84 „

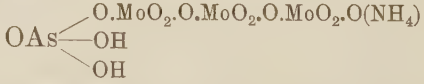
Ebenso wie bei der Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf $(NH_4)H_2AsO_4$ der den früher beschriebenen Verbindungen analoge Körper entsteht, bildet sich bei der

VII. Einwirkung von 3 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. $(NH_4)H_2AsO_4$

glatt der Körper

$$(NH_4)_2O,As_2O_5,6MoO_3$$

welcher gemäss den früher entwickelten Ansichten nicht als Salz einer komplexen Säure $3H_2O,As_2O_5,6MoO_3$ zu betrachten ist, sondern als Kondensationsprodukt von Trimolybdat mit Arsensäure von folgender Formel:



Als 20 g $(NH_4)H_2AsO_4$ mit 54.34 g MoO_3 abgesättigt wurden, bildeten sich aus der genügend koncentrierten Lösung quadratische, glänzende Krystalle von folgender Zusammensetzung:

0.9882 g ergab. 0.1538 g Pt. = 4.15 % $(NH_4)_2O$
0.8330 „ „ 0.2115 „ $Mg_2As_2O_7$ = 18.84 % As_2O_5
„ „ „ 0.5373 „ MoO_3 = 70.48 % MoO_3
1.0395 „ „ 0.7358 „ „ = 70.78 % „
Differenz als Wasser = 6.38 % H_2O.

Das Verhältnis ist also:

$(NH_4)_2O$	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
1		1		6		4

Berechnet		Gefunden
$(NH_4)_2O$ =	4.26	4.15 pCt
As_2O_5 =	18.88	18.84 „
$6MoO_3$ =	70.93	70.78 ; 70.48 „
$4H_2O$ =	5.93	6.38 „

Dieselbe Verbindung wurde von Debray durch Versetzen der Lösung von käuflichem Ammoniummolybdat in schwacher Salpetersäure mit der berechneten Menge Arsensäure und längeres Erwärmen auf 50– 60°, und auf gleichem Wege von Pufahl erhalten.

Die hier befolgte Methode zu seiner Herstellung giebt Aufschluss über die Natur dieser Verbindung. Sie bildet sich, wie folgt:

$$OAs(O(NH_4))(OH)(OH) + 3MoO_3 + H_2O =$$

$$OAs(OH)(OH)(OH) + HO.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O(NH_4) -$$

$$O.MoO_2.O.MoO_2.O.MoO_2.O(NH_4) + H_2O$$
$$OAs(OH)(OH)$$

VIII. Einwirkung von Ammoniak auf das Arsenotrimolybdat.

Es ist oben bereits erwähnt worden, dass bei der

Wechselwirkung zwischen Arsenat und Molybdat ein weisser amorpher Körper

$$2(NH_4)_2O,As_2O_5,8MoO_3$$

entsteht.

Als Pufahl eine verdünnte wässrige Lösung seiner freien Säure in überschüssiges zehnprocentiges Ammoniak eingoss, erhielt er eine Verbindung von gleicher Zusammensetzung: Es schien daher nicht ohne Interesse festzustellen, ob durch Einwirkung von 1 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. des oben beschriebenen Körpers dieselbe Verbindung entstehen würde. Der Versuch lehrte, dass dies nicht der Fall war, denn das sich aus der nach Zufügen des Ammoniaks zunächst klar bleibenden Lösung ausscheidende weisse mikrokrystallinische Pulver hatte folgende Zusammensetzung:

0.2327 g ergab. 0.0989 g Pt = 11.33 % $(NH_4)_2O$
0.1496 „ „ 0.0722 „ $Mg_2As_2O_7$ = 8.25 % As_2O_5
„ „ „ 0.5105 „ MoO_3 = 78.59 % MoO_3
Differenz als Wasser = 1.83 % H_2O,

woraus folgt:

$(NH_4)_2O$	:	AsO_5	:	MoO_3	:	H_2O
6		1		15		3

Berechnet	Gefunden
$6(NH_4)_2O$ = 11.32	11.33 pCt.
As_2O_5 = 8.34	8.85 „
$15MoO_3$ = 78.59	78.59 „
$3H_2O$ = 1.97	1.83 „

Versuche, durch weitergehende Einwirkung von Molybdänsäure auf arsensaures Ammon, die von Pufahl, bezw. Debray beschriebene Verbindung

$$2(NH_6)_2O,\ As_2O_5,18MoO_3$$

zu erhalten, führten zu keinem positiven Ergebnisse: Die durch fortgesetztes Kochen des Arsenats mit Molybdänsäure entstehende tiefgelbe Lösung reducierte sich so leicht,

dass es nicht gelang, die Verbindung in reinem Zustande zu erhalten.

Da die Natriummolybdate im allgemeinen leichter löslich sind, als die entsprechenden Ammoniumverbindungen, schien es nicht ohne Interesse,

IX. Die Einwirkung von Natriummolybdat auf Natriumarsenat zu untersuchen, bei welcher sich vielleicht an Stelle der weissen Ammoniumverbindungen besser charakterisierte, Natrium enthaltende, bilden konnten.

a) Als

2 Mol.$3Na_2O,7MoO_3$ und 1 Mol. NaH_2AsO_4

auf einander zur Einwirkung gebracht wurden und zu diesem Zwecke 50 g Molybdänsäure in der wässrigen Lösung von 15.8 g Na_2CO_3 gelöst mit 8.12 g NaH_2AsO_4 versetzt wurden, blieb die Lösung zunächst klar und gab nach genügender Koncentration in der Kälte über Schwefelsäure ein weisses krystallinisches Pulver von folgender Zusammensetzung:

0.6695 g ergab. 0.1936 g $Na_2SO_4 = 12.62\,\%\,Na_2O$
0.4506 „ „ 0.0885 „ $Mg_2As_2O_7 = 14.57\,\%\,As_2O_5$
0.6434 „ „ 0.3706 „ $MoO_3 = 57.60\,\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 14.27\,\%\,H_2O$.

Daraus ergiebt sich:

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		13

Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	$= 12.28$	12.62 pCt.
As_2O_5	$= 15.19$	14.57 „
$6MoO_3$	$= 57.07$	57.60 „
$13H_2O$	$= 14.83$	14.27 „

Auch der nächste Anschuss ergab dasselbe Resultat.

Aus der Mutterlauge krystallisierte das von Zenker durch Kochen einer Lösung von Molybdänsäure in Alkalien

oder Alkalicarbonaten mit Salpetersäure zuerst dargestellte Salz

$$3Na_2O,7MoO_3,22H_2O$$

aus, wie aus folgender Analyse ersichtlich:

1.6570 g ergab. 0.4495 g $Na_2SO_4 = 11.68\%\,N_2O$
1.1121 „ „ 0.7039 „ $MoO_3 = 63.24\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 25.08\%\,H_2O$

Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	$= 11.70$	11.68 pCt.
$7MoO_3$	$= 63.40$	63.24 „
$22H_2O$	$= 24.90$	25.08 „

b) Als

1 Mol. $3Na_2O,7MoO_3$ und 1 Mol. NaH_2AsO_4

zur Anwendung gelangten, bildeten sich nach einander zwei weisse Körper mit anderem Wassergehalt:

I. 1.1992 g ergab. 0.3490 g $Na_2SO_4 = 12.71\%\,Na_2O$
0.7627 „ „ 0.1535 „ $Mg_2As_2O_7 = 14.84\%\,As_2O_5$
2.3048 „ „ 1.2913 „ $MoO_3 = 56.02\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 16.43\%\,H_2O$

Dies ergiebt:

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		14

Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	$= 12.14$	12.71 pCt.
As_2O_5	$= 15.01$	14.84 „
$6MoO_3$	$= 56.39$	56.02 „
$14H_2O$	$= 16.46$	16.43 „

II. 0.7211 g ergab. 0.2039 g $Na_2SO_4 = 12.34\%\,Na_2O$
0.5563 „ „ 0.1105 „ $Mg_2As_2O_7 = 14.73\%\,As_2O_5$
0.8572 „ „ 0.1702 „ „ $= 14.73\%\,As_2O_5$
„ „ „ 0.4684 „ $MoO_3 = 54.64\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 18.29\%\,H_2O$

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		16

Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	= 11.86	12.34 pCt.
As_2O_5	= 14.67	14.37 ; 14.37 „
$6MoO_3$	= 55.10	54.64 „
$16H_2O$	= 18.37	18.29 „

Auch bei lange dauerndem Digerieren mit der Mutterlauge änderte sich hier, wie in einem weiteren Versuche sich zeigte, das Verhältnis von $Na_2O : As_2O_5 : MoO_3$ nicht, wie aus folgender Analyse eines so behandelten Produktes hervorgeht:

0.8929 g ergab. 0.2619 g $Na_2SO_4 = 12.81\,\%\,Na_2O$
1.1577 „ „ 0.2346 „ $Mg_2As_2O_7 = 15.03\,\%\,As_2O_5$
„ „ „ 0.6634 „ $MoO_3 = 57.33\,\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 14.83\,\%\,H_2O$

Das Verhältnis ist also:

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		13

Berechnet		Gefunden
$3Na_2O$	= 12.28	12.81 pCt.
As_2O_5	= 15.19	15.03 „
$6MoO_3$	= 57.07	57.33 „
$13H_2O$	= 15.46	14.83 „

Bei den Natronverbindungen entsteht also, wie aus den soeben angeführten Versuchen hervorgeht, vorzugsweise die Verbindung

$$OAs\begin{cases} O.MoO_2.ONa \\ O.MoO_2.ONa \\ O.MoO_2.ONa \end{cases}$$

mit wechselndem Wassergehalt und derselbe Körper bildet sich gleichfalls bei der

X. Einwirkung von Arsensäure auf saures Natriummolybdat.

Die wässrige Lösung von 1 Mol. des Natronsalzes blieb auf Zuzatz von 1 Mol. Arsensäure klar und gab

nach starker Koncentration eine mikrokrystallinische weisse Ausscheidung von folgender Zusammensetzung:

1.0916 g ergab. 0.3062 g $Na_2SO_4 = 12.25\,\%\,Na_2O$
0.7830 „ „ 0.2177 „ „ $= 12.13\,\%$ „
0.5556 „ „ 0.1142 „ $Mg_2As_2O_7 = 16.17\,\%\,As_2O_5$
„ „ „ 0.3128 „ $MoO_3 = 56.29\,\%\,MoO_3$
0.9264 „ „ 0.1858 „ $Mg_2As_2O_7 = 15.78\,\%\,As_2O_5$
0.5874 „ „ 0.3292 „ $MoO_3 = 56.06\,\%\,MoO_3$
Differenz als Wasser $= 15.29 - 16.11\,\%\,H_2O$

Das Verhältnis ist also:

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
14		5		28		60

Berechnet	Gefunden
$14Na_2O = 12.17$	12.25 ; 12.13 pCt.
$5As_2O_5 = 16.13$	16.17 ; 15.78 „
$28MoO_3 = 56.55$	56.29 ; 56 06 „
$60H_2O = 15.15$	15.29 ; 16.11 „

Die Formel stimmt nahe auf

$$3Na_2O,As_2O_5,6MoO_3,$$

welches durch Arsensäure verunreinigt ist, und ergab auch die nächste weisse Ausscheidung auf diese Formel stimmende Werte:

0.8980 g ergab. 0.2577 g $Na_2SO_4 = 12.53\,\%\,Na_2O$
0.6581 „ „ 0.1362 „ $Mg_2As_2O_7 = 15.35\,\%\,As_2O_5$
0.9934 „ „ 0.2070 „ „ $= 15.45\,\%$ „
„ „ „ 0.5743 „ $MoO_3 = 57.81\,\%\,MoO_3$
0.6898 „ „ 0.0984 „ Glühverlust $= 14.26\,\%\,H_2O$

Dies ergiebt:

Na_2O	:	As_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
3		1		6		12

Berechnet	Gefunden
$3Na_2O = 12.43$	12.53 pCt.
$As_2O_5 = 15.45$	15.35 15.45 „
$6MoO_3 = 57.75$	57.81 „
$12H_2O = 14.37$	14.26 „

Auch die durch Einwirkung von Arsensäure auf Natriummolybdat entstehenden Körper sind also leichter in reinem Zustande zu erhalten, als die entsprechenden Ammonverbindungen.

* *
*

II. Teil.

Über Ammoniumphosphormolybdate.

Die von Friedheim und Wirtz[1] angestellten Untersuchungen über die Einwirkung der Molybdänsäure auf Kalium- und Natriumphosphate haben ergeben, dass ausser den bekannten gelben Molybdänphosphaten von der Zusammensetzung

$$3R_2O,P_2O_5,24MoO_3 \text{ und } 3R_2O,P_2O_5,18MoO_3$$

und den gleichfalls bekannten weissen, viel einfacher zusammengesetzten Körpern

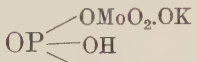
$$3R_2O,P_2O_5,5MoO_3 \text{ und } 5R_2O,P_2O_5,10MoO_3,$$

gleichfalls weisse, bis dahin unbekannte Verbindungen:

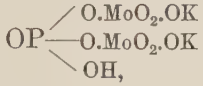
$2R_2O,P_2O_5,5MoO_3$, $R_2O,P_2O_5,2MoO_3$, $2R_2O,P_2O_5,4MoO_3$(R=K)

entstehen.

Besonders die zuletzt genannten Körper:



und



[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **4**, 275—297.

welche bei der Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. KH_2PO_4, bezw. 2 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. K_2HPO_4 entstehen, sind, da sie vollständige Analoga der entsprechenden Arsenverbindungen sind, von Interesse.

Bei ihrer Darstellung wurden auch im übrigen gleiche Erscheinungen beobachtet: Auch hier entstanden weisse Zwischenprodukte von wechselnder Zusammensetzung, und zwar bei Anwendung von 1 Mol. KH_2PO_4 und 1 Mol. MoO_3:

$$7K_2O,5P_2O_5,16MoO_3,$$
$$K_2O,3P_2O_5,9MoO_3,$$

während weiter bei den weissen Verbindungen, welche Phosphorsäure und Molybdänsäure enthalten, sich vorwiegend das Verhältnis:

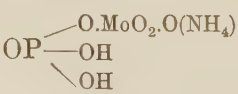
2—3 Mol. Alkali, 1 Mol. P_2O_5 und 5 Mol. MoO_3

findet, welches, wie gezeigt, bei den arsensäurehaltigen Körpern überhaupt nicht zu existieren scheint.

Der Versuch, durch

XI. Einwirkung von 1 Mol. Molybdänsäure auf ein Mol. $(NH_4)H_2PO_4$

zu der Verbindung



zu gelangen, misslang:

39.93 g des gewöhnlichen krystallisierten $(NH_4)H_2PO_4$ wurden in Wasser gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und dann 50 g Molybdänsäure in kleinen Mengen eingetragen. Die durch Reduktion tief blau gefärbte Lösung wurde von einem geringen verbleibenden Rückstande abfiltriert und auf dem Wasserbade verdampft. Ein geringer, weisser, mikrokrystallinischer, sich beim Umrühren ausscheidender Niederschlag wurde ebenfalls entfernt; das über Schwefelsäure stark koncentrierte Filtrat ergab eine weisse, feste, wachsähnliche Masse und gleichzeitig eine dünne Krystallkruste,

Analyse der wachsähnlichen Masse:

1.3342 g ergab. 0.4723 g Pt. = 9.44 % $(NH_4)_2O$
1.3978 „ „ 0.2936 „ $Mg_2P_2O_7$ = 13.44 % P_2O_5
„ „ „ 0.8148 „ MoO_3 = 58.28 % MoO_3
0.6801 „ „ 0.3974 „ MoO_3 = 58.43 % „

Differenz als Wasser = 18.77 % H_2O

also:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
15		8		34		88

Berechnet		Gefunden
$15(NH_4)_2O$ =	9.29	9.44 pCt.
$8P_2O_5$ =	13.55	13.44 „
$34MoO_3$ =	58.31	58.28; 58.43 „
$88H_2O$ =	18.85	18.77 „

Analyse der Krystallkruste:

0.3858 g ergab. 0,1483 g Pt. = 10.25 % $(NH_4)_2O$
0.8123 „ „ 0.2767 „ $Mg_2P_2O_7$ = 21.79 % P_2O_5
„ „ „ 0.4852 „ MoO_3 = 59.49 % MoO_3

Differenz als Wasser = 8.31 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		7		19		21

Berechnet		Gefunden
$9(NH_4)_2O$ =	10.23	10.25 pCt.
$7P_2O_5$ =	21.72	21.79 „
$19MoO_3$ =	59.78	59.45 „
$21H_2O$ =	8.27	8.31 „

Es erscheint fraglos, dass in der ersten Masse die Verbindung $2(NH_4)_2O,P_2O_5,4MoO_3$, in der zweiten der gesuchte Körper $(NH_4)_2O.P_2O_5.2MoO_3$ vorlag, aber die Reindarstellung desselben gelang auch bei einer Wiederholung des Versuches nicht, ebenso wie es sich als unmöglich erwies, durch direktes Umsetzen der erhaltenen Lösung mit Kaliumchlorid, zu der entsprechenden Kaliumverbindung zu gelangen, wodurch die Existenz von $(NH_4)_2O,P_2O_5,2MoO_3$ in der Lösung bewiesen sein würde.

Bessere Ergebnisse wurden bei

XII. Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf 1 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$

erhalten.

39.93 g $(NH_4)H_2PO_4$ wurden mit 5.89 g Ammoniak (63.55 ccm vom sp. Gew. 0.96) versetzt [das Salz $(NH_4)_2HPO_4$ also in Lösung erhalten] und dann 100 g Molybdänsäure unter Kochen eingetragen. Letztere ging anfangs leicht in Lösung, nur zuletzt bildete sich noch während des Kochens eine weisse unlösliche, MoO_3 und P_2O_5 enthaltende Verbindung, deren geringe Masse zur Analyse nicht ausreichte. Aus dem ziemlich stark koncentrierten Filtrate schieden sich nach kurzer Zeit schöne, wohlausgebildete länglich-vierkantige Krystalle von der Zusammensetzung:

1.0521 g ergab. 0.6557 g Pt. = 11.49 % $(NH_4)_2O$
1.0756 „ „ 0.4753 „ „ = 11.77 % „
1.6883 „ „ 0.3298 „ $Mg_2P_2O_7$ = 12.49 % P_2O_5
1.2493 „ „ 0.2450 „ „ „ = 12.54 % „
1.6883 „ „ 1.0801 „ MoO_3 = 63.98 % MoO_3
0.8828 „ „ 0.5663 „ „ = 64.15 % „
1.2493 „ „ 0.8094 „ „ = 64.51 % „ ,
Differenz als Wasser = 11.95—11.18 % H_2O

also ist das Verhältnis:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
5		2		10		14

Berechnet	Gefunden
$5(NH_4)_2O$ = 11.63	11.49 ; 11.77 pCt.
$2P_2O_5$ = 12.71	12.49 ; 12.54 „
$10MoO_3$ = 64.40	64.15 ; 64.51 „
$14H_2O$ = 11.26	11.95 ; 11.18 „

Aus dem Filtrat resultierte dieselbe Verbindung mit anderem Wassergehalte:

2.0598 g ergab. 0.9568 g Pt. = 12.38 % $(NH_4)_2O$
1.7372 „ „ 0.3586 „ $Mg_2P_2O_7$ = 13.21 % As_2O_5

1.7372 g ergab. 1.1764 „ MoO_3 = 67.75 % MoO_3
1.2701 „ „ 0.8641 „ „ = 68.10 % „
Differenz als Wasser = 6.31 % H_2O

also:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
5		2		10		7

Berechnet	Gefunden
$5(NH_4)_2O$ = 12.34	12.38 pCt.
$2P_2O_5$ = 13.47	13.21 „
$10MoO_3$ = 68.29	68.10; 67.75 „
$7H_2O$ = 5.97	6.31 „

sodann bildete sich eine krystallinische weisse Masse von folgender Zusammensetzung:

1.7321 g ergab. 0.6833 g Pt. = 10.51 % $(NH_4)_2O$
0.8069 „ „ 0.3265 „ „ = 10.79 % „
0.8960 „ „ 0.2260 „ $Mg_2P_2O_7$ = 16.14 % P_2O_5
„ „ „ 0.5652 „ MoO_3 = 63.08 % MoO_3
Differenz als Wasser = 10.00 % H_2O

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
2		1		4		5

Berechnet	Gefunden
$2(NH_4)_2O$ = 11.40	10.79 ; 10.51 pCt.
P_2O_5 = 15.57	16.14 „
$4MoO_3$ = 63.15	63.08 „
$5H_2O$ = 9.88	10.00 „

Bei der Einwirkung von 2 Mol. Molybdänsäure auf K_2HPO_4 wurden erhalten:

$5K_2O,P_2O_5,MoO_3 + 20H_2O$
$2K_2O,PO_5,4MoO_3 + 8H_2O$
und $2K_2O,P_2O_5,5MoO_3 + 6H_2O$;

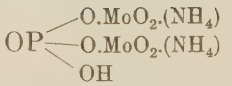
hier entsteht nun der bekannte Körper

$5(NH_4)_2O,2P_2O_5,10MoO_3$

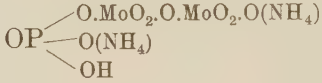
und die neue Verbindung:

$2(NH_4)_2O,P_2O_5,4MoO_3$,

deren Konstitution als:



oder als



zu denken ist.

Es ist oben nachgewiesen worden, dass beim Vermischen von Ammoniumarsenat und Ammoniummolybdat in solchem Verhältnis, dass auf 5 Mol. MoO_3 1 Mol. As_2O_5 vorhanden ist, kein Arsenmolybdat, welches die gleiche Molekülzahl beider Säureanhydride aufweist, entsteht, sondern sich die besprochenen weissen Verbindungen bilden.

Bei den Phosphormolybdaten des Ammoniums ist nach den bisherigen Angaben gerade das Gegenteil der Fall:

Schon Zenker [1] giebt an, dass durch einfaches Lösen von molybdänsaurem Ammoniak und wenig phosphorsaurem Ammoniak in Wasser und Verdunstenlassen das diphosphorpentamolybdänsaure Ammoniumoxyd,

$$3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3+7H_2O$$

entsteht; Debray wendete geradezu solche Mengen an, dass auf 1 Mol. P_2O_5 5Mol. MoO_3 kamen und arbeitete in der Kälte, und Wernke erhitzte und liess dann die erkaltete Lösung krystallisieren.

Eine Wiederholung dieser Versuche unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ergab die folgenden Resultate:

XIII. Einwirkung von Ammoniumphosphat auf Molybdat.

a) Eine koncentrierte kochende Lösung von 25 g Phosphat wurde in eine ebenfalls koncentrierte kochende

[1] *Vergl. Gmelin Kraut* **2,** 2, 198.

Lösung von 109.5 g Molybdat (P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5) eingegossen. Eine zuerst auftretende geringe Gelbfärbung verschwand bald und es bildete sich in der nun farblosen Lösung eine weisse, bei längerem Kochen stärker werdende Trübung; auch entwich etwas Ammoniak. Der nach dem Erkalten abfiltrierte weisse Körper ergab nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft die folgenden Werte:

0.8902 g ergab. 0.3141 g Pt. = 9.41 % $(NH_4)_2O$
0.9340 „ „ 0.0886 „ $Mg_2P_2O_7$ = 6.07 % P_2O_5
„ „ „ 0.7588 „ MoO_3 = 81.24 % MoO_3
1.7785 „ „ 0.1632 g $Mg_2P_2O_7$ = 5.86 % P_2O_5
„ „ „ 1.4516 „ MoO_3 = 81.62 % MoO_3
Differenz als Wasser = 3.11 % H_2O

Es ergiebt sich:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		2		28		8

Berechnet	Gefunden
$9(NH_4)_2O$ = 9.49	9.41 pCt.
$2P_2O_5$ = 5.76	5.86; 6.07 „
$28MoO_3$ = 81.81	81.24; 81.62 „
$8H_2O$ = 2.94	3.11 „

Das Filtrat ergab über Schwefelsäure prächtige Nadeln des bekannten Salzes

$3(NH_4)_2O,P_2O_5,5MoO_3,7H_2O$:

0.8290 g ergab. 0.4322 g Pt. = 13.89 % $(NH_4)_2O$
0.5953 „ „ 0.3110 „ „ = 13.89 % „
2.0512 „ „ 0.4119 „ $Mg_2P_2O_7$ = 12.84 % P_2O_5
„ „ „ 1.2913 „ MoO_3 = 62.95 % MoO_3
1.2130 „ „ 0.2422 „ $Mg_2P_2O_7$ = 12.77 % P_2O_5
„ „ „ 0.7662 „ MoO_3 = 62.90 % MoO_3
Differenz als Wasser = 10.44 % H_2O

Berechnet	Gefunden
$3(NH_4)_2O$ = 13.64	13.89; 13.89 pCt.
P_2O_5 = 12.41	12.84; 12.77 „
$5MoO_3$ = 62.94	62.95; 62.90 „
$7H_2O$ = 11.01	10.32; 10.44 „

b) Bei einer Wiederholung des Versuches wurde nur auf dem Wasserbade digerirt, wobei ebenfalls Ammoniak entweicht und sich an den Wandungen des Gefässes ein anscheinend krystallinischer Niederschlag ausscheidet; an der Luft getrocknet ergab er bei der Analyse:

1.3642 g ergab. 0.4743 g Pt. = 9.42% $(NH_4)_2O$
1.2926 „ „ 0.4478 „ „ = 9.24% „
1.4966 „ „ 0.1316 „ $Mg_2P_2O_7$ = 5.63% P_2O_5
1.0494 „ „ 0.0891 „ „ = 5.43% „
„ „ „ 0.8577 „ MoO_3 = 81.73% MoO_3
Differenz als Wasser = 3.31% H_2O

woraus folgt:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3	:	H_2O
9		2		28		8

Berechnet		Gefunden
$9(NH_4)_2O$ =	9.49	9.24; 9.42 pCt.
$2P_2O_5$ =	5.76	5.63; 5.43 „
$28MoO_3$ =	81.81	81.73 „
$8H_2O$ =	2.94	3.31 „

c) Der Versuch wurde in der Kälte durchgeführt. Die zuerst klare Lösung trübt sich und ergiebt allmählich eine zusammenhängende Krystallhaut von folgender Zusammensetzung:

0.3526 g ergab. 0.1322 g Pt. = 10.00% $(NH_4)_2O$
0.5222 „ „ 0.1890 „ „ = 9.63% „
0.6893 „ „ 0.0559 „ $Mg_2P_2O_7$ = 5.19% P_2O_5
„ „ „ 0.5856 „ MoO_3 = 85.95% MoO_3
Differenz als Wasser = 0% H_2O

Daraus ergiebt sich:

$(NH_4)_2O$	:	P_2O_5	:	MoO_3
5		1		16

Berechnet		Gefunden
$5(NH_4)_2O$ =	9.82	9.63 ; 10.00 pCt.
P_2O_5 =	5.25	5.19 „
$16MoO_3$ =	84.93	85.95 „

Entgegen den bisherigen Angaben über die Wechselwirkung zwischen Ammoniumphosphat und Molybdat verläuft auch diese nicht glatt: Auch bei ihr entstehen weisse Zwischenprodukte, deren Zusammensetzung gefunden wurde zu:

$$9(NH_4)_2O,2P_2O_5,28MoO_3+8H_2O$$

und

$$5(NH_4)_2O,P_2O_5,16MoO_3.$$

In der letzteren liegt vielleicht, analog der entsprechend entstehenden Arsenverbindung von gleicher Zusammensetzung, der Körper

$$(NH_4)H_2PO_4+2[(NH_4)_2O,4MoO_3]$$

vor, die erstere könnte als Doppelsalz von 4 Mol. $(NH_4)H_2PO_4$ mit 7 Mol. $(NH_4)_2O,4MoO_3$ betrachtet werden.

Beide beweisen zweifellos, dass auch zwischen Phosphat und Molybdat die Zersetzung die gleiche ist, wie zwischen Arsenat und letzterem: Beide wirken unter Basisentziehung auf einander ein und bilden so die weissen Körper, die ebenso wie die früher beschriebenen Kali- und Natronverbindungen, Doppelsalze oder Kondensationsprodukte sind und deren mannigfach wechselnde Zusammensetzung beweist, dass man es auch hier nicht mit Salzen der verschiedenartigst zusammengesetzten komplexen Arsen- bezw: Phosphormolybdänsäuren zu thun hat.

* *
*

Die vorliegende Arbeit wurde im „Wissenschaftlich-chemischen Institut, Berlin N.“ vom Oktober 1892 bis Oktober 1893 angefertigt.

Verfasser ergreift mit Freuden die Gelegenheit, an dieser Stelle seinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Carl Friedheim, dem er die Anregung zu dieser Arbeit verdankt, für die wohlwollende und liebenswürdige Unterstützung, die ihm bei der Ausführung derselben zu Teil wurde, seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Zwischen Doppelsalzen und komplexen Salzen besteht chemisch nur ein gradueller Unterschied.

II.

Die Werner'sche Uebertragung der Stereoisomerie auf anorganische Körper ist als verfrüht zu bezeichnen.

III.

Die Violursäure bildet keine Ausnahme der Ostwald'schen Theorie über die Färbung der Jonen.

Vita.

Natus sum Josephus Meschoirer Odessae, quod oppidum in Russia situm est, patre Mendelo matre Phega e gente Wolitzer idibus Novembribus anni 1868. Fidei addictus sum mosaicae. Primis litterarum elementis domi imbutus, postquam scholam civilem regionis Proscurovensis frequentavi, anno 1884 testimonium tentationis superatae ibi adeptus Berolinum me contuli. Auctumno anni 1890 in philosophorum ordinem universitatis Berolinensis receptus sum, qua in universitate per sex semestria in studium rerum naturalium, praecipue chemicarum incubui.

Docuerunt me viri clarissimi: Biedermann, Dilthey, du Bois-Reymond, Fischer, Freund, C. Friedheim, Gabriel, Gizycki, v. Hofmann (†), Kundt, Liebermann, Rosenheim.

Exercitationibus in laboratoriis physicis et chemicis virorum praeclarissimorum Kundt, Philipp, Friedheim interfui. Quibus praeceptoribus omnibus optime de me meritis, praecipue Carolo Friedheim atque Arthuro Rosenheim gratias ago quam maximas.